

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-092526

(43)Date of publication of application : 21.07.1979

(51)Int.Cl.

C23C 3/00
C23C 3/02
C25D 5/02
// B05D 1/32

(21)Application number : 52-158190

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 29.12.1977

(72)Inventor : OSAWA KENJI
KOIZUMI TAKAAKI
KURATA KEIJI

(54) MASKING MATERIAL FOR PLATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title masking material which does not change on standing, can be used without deteriorating its application properties as ink or coating, and has a compsn. contg. an org. sulfur cpd., an amine cpd. and phenolic and/or rosin type alkali sol. resin.

CONSTITUTION: A -SH group-contg. org. sulfur cpd. with acid stability and heat resistance is mixed with an amine cpd. such as aliph. prim., sec. or tert. amines, aliph. unsatd. amines, alicyclic amines or arom. amines, and phenolic and/or rosin type alkali sol. resin. 2W30pts. wt. of a solvent are added to 100 pts. wt. of the mixt. to prepare ink or coating. The surface of a substrate is partially coated with the ink or coating, and treated with a degreasing soln. contg. a surfactant or a mixt. of sulfuric acid and chromic acid to render the surface more hydrophilic. A catalyst metal is attached to the surface, and electroless plating is carried out. Thereafter the coated ink or coating is dissolution removed by being dipped in an alkali soln.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

:

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫公開特許公報(A)

昭54—92526

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)7月21日
 C 23 C 3/00 12 A 20 7011—4K
 C 23 C 3/02 12 A 23 7011—4K 発明の数 1
 C 25 D 5/02 // 7602—4K 審査請求 未請求
 B 05 D 1/32 6683—4F

(全 7 頁)

⑭メツキ用マスキング材

⑯特 願 昭52—158190
 ⑰出 願 昭52(1977)12月29日
 ⑱発 明 者 大沢健治
 日野市平山5の11の15
 同 小泉孝昭
 横浜市神奈川区松見町4の944

の1 妙蓮寺ハイツ304

⑲発 明 者 倉田警二
 厚木市旭町5の20の14
 ⑳出 願 人 ソニー株式会社
 東京都品川区北品川6丁目7番
 35号
 ㉑代 理 人 弁理士 土屋勝 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

メツキ用マスキング材

2. 特許請求の範囲

有機イオウ化合物と、アミン化合物と、フェノール系及び／又はロジン系のアルカリ可溶性樹脂とを夫々含有する組成物からなるメツキ用マスキング材。

3. 発明の詳細な説明

本発明はメツキ用マスキング材に関し、特にメツキ用基材の表面に部分的にメツキを施す場合に使用するマスキング材に関する。

一般に、プラスチック、金属などのメツキ用基材にメツキを施す方法として、電気を使わずに化学的方法により金属を析出させる無電解メツキを行ない、さらに場合により、電気を使用する電気メツキ法にて高速にメツキ厚を増加させる方法がある。このために、まずメツキ基材表面の親水性を高めるために、界面活性剤や溶剤を使用する脱脂処理かあるいは硫酸クロム酸混液などで処理し、

その後パラジウムなどの触媒金属を付着させ、無電解メツキを行なう。また場合により、無電解メツキの後、電気メツキを行なつてメツキ厚を厚くするなどの方法を行なう。この様に、メツキを行なうまでの工程においては、常温ないし加熱された液中に何度も基材を浸漬することになる。

このために、部分的にメツキを行ない、それ以外の必要箇所にはメツキをしないで残しておく方法として、粘着テープをメツキ基材中のメツキを付けたくない部分に貼りつけてマスキングし、そのまま上記方法によりメツキを施し、メツキ処理完了後、その粘着テープを除去する方法がある。しかしこの方法は、剥離が著しく煩雑で、生産性が悪い上、粘着テープが途中の工程で剥れ、十分にマスキング効果を示さないものも多く発生し、また特にこの方法は、複雑な形状の模様などが要求される場合にはまず実際問題として実施不可能である。

そこでテープを貼る代りに、印刷インキ中に酸化クロムや酸化ベリリウム及び不溶性のZn、Pb、

Od、Sn、Fe、Cuなどの金属塩化合物を混合する方法が知られている。しかしながらこの様に不溶性の重金属化合物を使用する方法は、その化合物を樹脂中に物理的に分散させるに際し、通常の樹脂成分の比重に対し添加粒子が数倍の比重を持つために、長い間均一に分散することが難しく、再度樹脂分から分離してしまう。また良く混合してメッキ用基材にコーティング層を形成した時も同じ様に、樹脂分の中に粒子が沈降してしまつて、メッキ液と接触する界面における粒子は数少ないものとなり、充分なメッキ阻害効果を発揮することができない。従つて充分な効果を発揮するためには、樹脂分に対して50重量%以上の添加量が最低要求されることになるが、逆に塗料やインキとしての適性をはなはだしく悪くする。そして、この方法でのインキないし塗料の樹脂分としては、ポリ塩化ビニル系のビヒクル以外は、メッキ阻害効果を発揮するための適当なものがないのが現状である。

ところがポリ塩化ビニルやポリ酢酸ビニルなど

(3)

—2に示すアミン化合物の1種かそれ以上に溶解し、この液を、アルカリ性溶液に可溶性性質をもつ下配表—3に示した樹脂に混合し、アルカリ性に可溶性性質をなくさない程度の混合比としたインキ又は塗料を調合する。そして塗料又はインキを基材表面のメッキを付かせない部分にのみコーティングした後、界面活性剤を含む脱脂液又は硫酸、クロム酸混液などによつて基材表面の親水性を高めた後に、触媒金属を表面に付着させて無電解メッキを行ない、その上の場合により電気メッキを行なう。しかる後、アルカリ性溶液にそのまま浸漬することにより、コーティングしたインキ又は塗料を溶解除去し、基材のメッキする前の状態をそのまま露出させるものであり、コーティング層上にメッキが付いてしまつては、除去することが不可能となつてしまう。

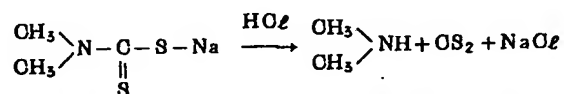
チオール基を有する有機イオウ化合物としての例えばチオカーバメートはアルカリ性では安定であるが、酸性では次のようにアミンと二硫化炭素に分解してしまう。

(5)

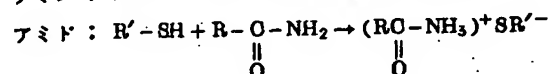
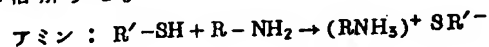
は、酸、アルカリなどに対して、強い抵抗力を示すので、溶解除去するためには、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどの溶剤を用いなくてはならない。しかし、基材がプラスチックである場合には、表面を粗面化して美観をそこねたり、また寸法精度を悪くしたりするので除去すること自体がまず困難である。したがつて、部分的に基材の地はだをそのまま生かしたい場合や、コーティング膜厚が寸法的に問題になる場合には使用することができない。

本発明は上述の如き欠陥を是正すべく発明されたものであつて、有機イオウ化合物と、アミン化合物と、フェノール系及び／又はロジン系のアルカリ可溶性樹脂とを夫々含有する組成物からなるメッキ用マスキング材に係るものである。より詳細に述べると、本発明者が種々研究したところ、従来の方法に代わるものとして、具体的には次の様な方法が適切であることが判つた。つまり無電解メッキの析出阻害効果のあるチオール基を有する下配表—1に示した有機イオウ化合物を下配表

(4)



そこで酸性に対して安定でかつ耐熱性を有する化合物として、下配表—1に示した様な化合物が挙げられる。これらのイオウ化合物は、下配表—2に示す様なアミン類及びアミド類等のアミン化合物と次のように塩を形成し、このアミン化合物に溶解する。



つまり、塩基性のアミン又はアミドが酸性のチオールと塩を形成するためと考えられる。こうして得られる透明ないし半透明のこの混合物は、各種の樹脂と任意に混合できる性質をもつ。代表的な樹脂を例に上げると下配表—3に上げた様になる。

このように、本発明によるマスキング材を用いるメッキ法は、例えば、メッキ用基材の表面にお

(6)

いてあらかじめメツキを付けずに残しておきたい部分に、有機イオウ化合物を溶解したアミン類ないしアミド類等の1種かそれ以上を各種合成樹脂と混合して調合したインキ及び塗料をコーティングし、その後に基材表面を溶剤や界面活性剤などで脱脂する。そして次に、硫酸クロム酸混液でエッチングして親水性を高めた後、Pdなどの触媒金属を付着させ、化学メツキし、さらには必要に応じて電気メツキした後、アルカリ性水溶液にてマスキング材を溶解除去する。従つて本発明によるマスキング材は、インキ及び塗料中に不溶性のメツキ阻害粒子を多量に混入する必要がなく、インキや塗料の適性を悪くすることなく使用できる。またメツキ阻害物質が物理的分散ではなく、化学的に溶解しているために、経時変化によりインキや塗料成分中で添加物が比重の差により沈降することがないため、インキや塗料としての取り扱いが容易となる。然も印刷等によつて形成したコーティング層でも同じ様な理由により、添加物が沈降せず、メツキ阻害効果を与えるために、多量の

(7)

アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン等、又はこれらの混合物が挙げられる。脂肪族第3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン等、又はこれらの混合物が挙げられる。脂肪族不飽和アミンとしては、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン等、又はこれらの混合物が挙げられる。脂環式アミンとしては、下記表-2に示すもの以外に、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等、又はこれらの混合物が挙げられる。芳香族アミンとしては、下記表-2に示すもの以外に、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、エチルアニリン、ジエチルアニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、トリベンジルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、 α -ナフチルアミン、 β -

(9)

阻害物質を必要としない。また、メツキ終了後に、マスキング材をアルカリ溶液にて容易に溶解除去できるために、基材の素地をそのまま露出させることができ、然も寸法精度が要求されかつコーティング厚が問題になる場合には非常に有利である。

本発明によるマスキング材においては、上述の有機イオウ化合物は塩基性（アルカリ性）で、-SH基（チオール基）を有しており、pHによつては互変異性を起こし得るものであるが、環状構造を有しているもの程安定性が良好である。

また上述のアミン化合物は、下記表-2に示すものも含めて、脂肪族第1級アミン、脂肪族第2級アミン、脂肪族第3級アミン、脂肪族不飽和アミン、脂環式アミン、芳香族アミン等、又はこれらの混合物であつてよい。脂肪族第1級アミンとしては、下記表-2に示すもの以外に、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン等、又はこれらの混合物が挙げられる。脂肪族第2級

(8)

ナフチルアミン等、又はこれらの混合物が挙げられる。なお上述したアミン化合物の水素原子がハロゲン原子、水酸基又は炭化水素基等の官能基で置換されたアミン化合物を使用してもよく、また上述のアミン化合物の水素原子が除かれたタイプのアミン化合物残基が他のアミン化合物の水素原子と置換されて構成されるジアミン化合物でも使用可能であり、更に同様に構成されるトリアミン化合物、或いはより高次のアミン化合物も使用可能である。

また上述のアルカリ可溶性樹脂（例えばノボラック型フェノール樹脂）の分子量は、例えば300~1000であるのが望ましいが、300未満であると少なすぎてマスキングの効果に乏しくなり、1000を越えると逆に粒度が大きくなつて溶けにくいという問題が生じる。またこのアルカリ可溶性樹脂は線状構造をなしていることが望ましいが、これは、例えば三次元構造だとアルカリ可溶にならないからである。

また樹脂を溶解するアルカリはNaOH、KOH等

(10)

を使用してよく、またその濃度は $\text{pH} \geq 12$ であるのが望ましい。

次に、本発明によるマスキング材の各成分の割合であるが、有機イオウ化合物とアミン化合物と樹脂との合計量 100 重量部（以下単に「部」で表わす。）とすれば、有機イオウ化合物とアミン化合物との合計量が 5～50 部、樹脂が 95～50 部であるのが望ましい。即ち、前 2 者が 5 部未満であるとメツキ阻害作用に乏しくなり、また 50 部を越えるとアミン化合物が多くなつて耐酸性が低下すると共に樹脂分が少なくなつてアルカリに溶けにくくなり、然も強度も低下するからである。また、有機イオウ化合物とアミン化合物の合計量を 100 部とすれば、有機イオウ化合物が 10～70 部、アミン化合物が 90～30 部であるのが望ましい。即ち、有機イオウ化合物が 10 部未満であると少なすぎて効果に乏しくなり、また 70 部を越えると多すぎてアミン化合物に溶解し難くなるからである。なお有機イオウ化合物とアミン化合物と樹脂との合計量 100 重量部（以下単に「部」で表わす。）に

対して、溶剤を 2～30 部使用するのが望ましいが、2 部未満であると溶解作用に乏しくなり、また 30 部を越えるとマスキング材の粘度が小さくなつて印刷時ににじみ出やすくなるからである。

なお本発明によるマスキング材は、例えば、A B S 樹脂からなるオーデイオ用組みやプリント基板において、無電解メツキをしない部分に被着される。

表 - 1

原子団	有機イオウ化合物	樹 造 式
$\begin{array}{c} \text{--N--} \\ \text{--N--} \end{array} \text{O--S--}$	ジチオアメリド	$\begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \\ \text{SH} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \text{---} \text{SH} \end{array}$
	2-メルカプトイミダゾリン	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{O} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{SH} \\ \text{O} \text{---} \text{NH} \end{array}$
	2-メルカプトベンズイミダゾール	

01

02

$\begin{array}{c} \text{--N=O--S--} \\ \text{--S--} \end{array}$	2-メルカプトチアゾリン	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{SH} \\ \text{H}_2\text{O} \text{---} \text{S} \end{array}$
	2-メルカプトベンズチアゾール	
	2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール	$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{O} \text{---} \text{S} \text{---} \text{O} \text{---} \text{SH} \\ \text{SH} \end{array}$
	チオフエノール	
	トリクロルチオフエノール	
	ペンタクロルチオフエノール	
	ナフタレンチオール	
$\begin{array}{c} \text{--O--O--} \\ \text{--N--S--} \end{array}$	4-アミノ-4'-α-チオピコリンアミド-ジフェニル	

03

2
表

試 料	試 料	試 料	試 料	試 料	試 料	試 料
H ₂ N-(OH ₂) _n NH ₂	H ₂ N-(OH ₂) _n NH ₂	H ₂ N-(OH ₂) _n NH ₂	H ₂ N-(OH ₂) _n NH ₂	H ₂ N-(OH ₂) _n NH ₂	H ₂ N-(OH ₂) _n NH ₂	H ₂ N-(OH ₂) _n NH ₂
ポリメチレンジアミン (n=2)	ポリメチレンジアミン (n=2)	ポリメチレンジアミン (n=2)	ポリメチレンジアミン (n=2)	ポリメチレンジアミン (n=2)	ポリメチレンジアミン (n=2)	ポリメチレンジアミン (n=2)
トリメチレンジアミン (n=3)	トリメチレンジアミン (n=3)	トリメチレンジアミン (n=3)	トリメチレンジアミン (n=3)	トリメチレンジアミン (n=3)	トリメチレンジアミン (n=3)	トリメチレンジアミン (n=3)
アミノエチルピロリジン	アミノエチルピロリジン	アミノエチルピロリジン	アミノエチルピロリジン	アミノエチルピロリジン	アミノエチルピロリジン	アミノエチルピロリジン
1,3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン	1,3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン	1,3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン	1,3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン	1,3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン	1,3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン	1,3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン
イソプロパノール	イソプロパノール	イソプロパノール	イソプロパノール	イソプロパノール	イソプロパノール	イソプロパノール
メタノール	メタノール	メタノール	メタノール	メタノール	メタノール	メタノール
酢酸	酢酸	酢酸	酢酸	酢酸	酢酸	酢酸

04

エーキレンジテン	
チトラクロロ-p-キレンジテン	
4,4'-メチレンジテン	
ジテノプロキレンジテン	
2,6-ジテノリテン	
アイトジテン	

05

表 - 3

アルカリ可溶性樹脂名	メーカー名及び商品名
ノボテック型 フェノール樹脂	吉川化工社 プロトコート
バラターシャリー ブチルフェノール樹脂	サンエイ化学社 SPR-500
ブチルエーテル化 フェノール樹脂	サンワ化学社 DA-110B
ロジン樹脂	ワーナ社 14528WR

次に本発明の実施例を述べるが、これらの実施例は本発明を限定するものではなく、本発明の技術的思想に基いて更に変形可能である。

実施例 - 1

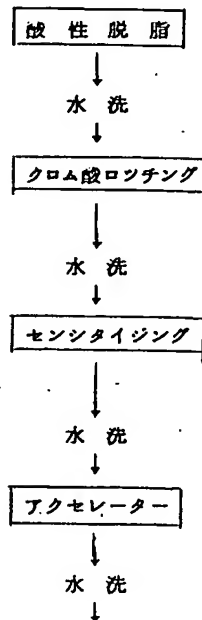
ペンタクロルチオフェノール 5 部をポリアミド (富士化成社製トーマイド 2358) 10 部にメタノール 2 部を加えて溶解し、バラターシャリーブチルフェノール樹脂 (サンエイ化学社製 SPR-500) 50 部へ加え、約 5 部のブチルセロソルグで適当な粘度に希釈した。そしてこれを、青色に半透明状

07

イテノリテン	
エチレンジテン+リノ-酸イマイ	
イテン	
ジテン	
アイトジテン	

06

に成型した長方形のABS樹脂成形品上に長方形状に約20μ厚にスクリーン印刷した。次いで70℃で30分の乾燥を行なつてから次の様に処理してメッキを行なつた。



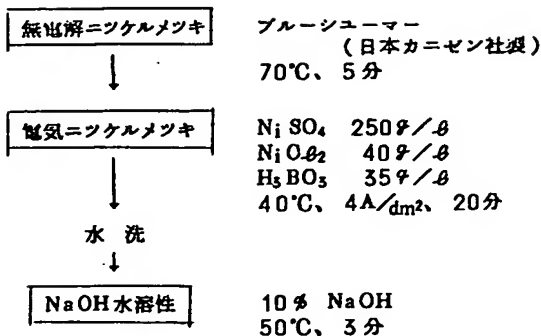
マツクスクリン
(日本化学機材社製)
常温、15分浸漬

硫 酸 120g/ℓ
無水クロム酸 350g/ℓ
60℃、5分

HQ8 320cc/ℓ
HS-101B 60cc/ℓ
(日立化成社製)
常温、15分

OPO-555 (奥野製薬社製)
室温、15分

08



以上の方法により、コーティング部には全く無電解ニッケルメッキが付着せず、それ以外のABS樹脂上には電気メッキまで厚く付いた。そしてコーティング部をアルカリ除去した後では、コーティング部分のみに於いてABS成形品の青色がきれいに露出した。

実施例-2

トリクロルチオフェノール10部を4,4'-エチレンジアニリン及びジメチルホルムアミド混液20部に溶解し、この液を、ブチルエーテル化フェノール樹脂(サンワ化学社製DA-110Bs)100部に混

パラホルムアルデヒド 12g/ℓ
pH 12.5 ~ 12.7
温度及び時間 20°C及び5分

続いてペンタクロルチオフェノール又は2-メルカプトベンズチアゾール10部をβ-ヒドロキシエチルアミン30部に溶解し、ロジン樹脂(ワナ社製14528WR)100部に混合し、ブチルセロソルブ2部で粘度の調整を行なったインキを作成した。次いで第1B図のようにドリルによつてスルーホール(3)を形成してから、第1D図のように、上記インキを用いて、上記無電解銅メッキを行なった基材(2)上に、回路パターンが露出する様にスクリーン印刷してマスキング(4)を施した。つづいて、実施例-1のクロム酸エッチングが省略された形で第1D図のように無電解ニッケルメッキを行なつてニッケル(5)をスルーホール(3)周辺に付着させ、続いて電気ニッケルメッキの代りに次の組成で第1E図のように電気銅メッキを行なつた。この結果、銅メッキ(6)を厚さ35μに付着させた。

CuSO₄ 75g/ℓ

21

特開昭54-92526(公)合し、半透明になるまで充分に攪拌した。この印刷インキをステレオの操作筒みのシャフト部に塗塗りをして、65°C、30分乾燥した。その後、実施例-1と同様な処理でメッキを行ない、アルカリ処理をしたところ、筆ぬりでコーティングした部分にのみメッキが付かず、メッキ前の状態と同じであつた。それ以外のところには、メッキされてきれいな金属色を呈していた。この筒みはステレオ本体のシャフトと寸法的にピッタリと合体した。

実施例-3

充分に粗面化されたフェノール基材を硫酸100g/ℓ、無水クロム酸350g/ℓで全面エッチングし、実施例-1と同様な方法でアクセレーター処理まで行ない、続くニッケルメッキの代りに次の組成の無電解銅メッキを行なつた。これによつて第1A図に示すように、0.5μ厚のメッキ(1)を基材(2)の両面に形成した。

CuSO₄ 12g/ℓ
ロツセル塩 30g/ℓ
NaOH 10g/ℓ

22

H₂SO₄ 180g/ℓ
電流密度 2A/dm²
時間 60分

次に、アルカリ処理(10%NaOH、45°C、2分、浸漬)を行ない、第1F図のようにパターンインキを剥離した。印刷した部分以外には35μの銅(6)が存在し、インキ剥離した部分には前もつて形成した無電解銅メッキ(1)が露出した。続いて、過硫酸アンモン200g/ℓ(常温)に浸漬し、第1G図のように0.5μの銅(1)を溶解して、フェノール板(2)上に回路パターンをスルーホール(3)を通して得られた。

なおこの実施例においては、第1D図の無電解メッキ及び第1E図の電気メッキの両工程にマスキング材(4)をマスクとして使用できることが重要な特徴である。即ち、このマスキング材は両メッキ工程に十分耐えるものであるから、無電解メッキ後に、すぐに電気メッキ工程にそのまま移ることができる。従来のマスキング材では、無電解メッキ後に基材を一旦ラックから外し、乾燥→電気

23

メッキ用マスク材の印刷→ラッキンクという一連の工程を経てはじめて次の電気メッキが可能であつたが、この実施例ではそのような工程を経る必要なく、両メッキ工程を迫じてワンラック化が可能となり、作業性が大巾に向上する。

4. 図面の簡単な説明

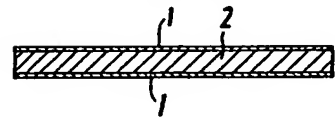
第1 A図～第1 G図は本発明を回路基板の製造に適用した実施例を示すものであつて、その製造方法を工程順に示す断面図である。

なお図面に用いられている符号において、(1)は銅メッキ層、(2)は基材、(4)はマスク材、(5)は無電解ニッケルメッキ層、(6)は銅メッキ層である。

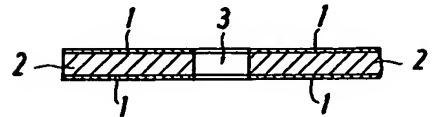
代 理 人	土 屋	勝
、	飯 阪	雄
、	達 坂	宏
、	松 村	修

(2)

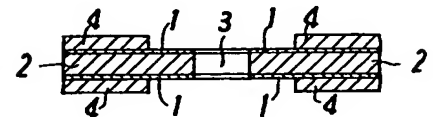
第1 A 図



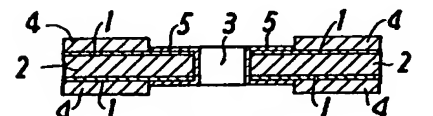
第1 B 図



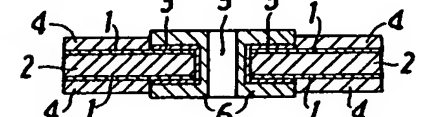
第1 C 図



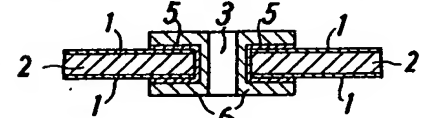
第1 D 図



第1 E 図



第1 F 図



第1 G 図

